

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

15. 7. 2004

PCT/JP2004/010434

PCT/JP04/10434

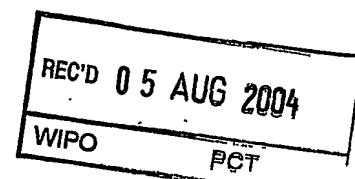
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年 7月16日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-275051  
[ST. 10/C]: [JP2003-275051]

出 願 人  
Applicant(s): 東京応化工業株式会社

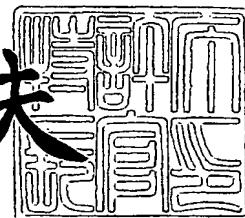


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 3月16日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

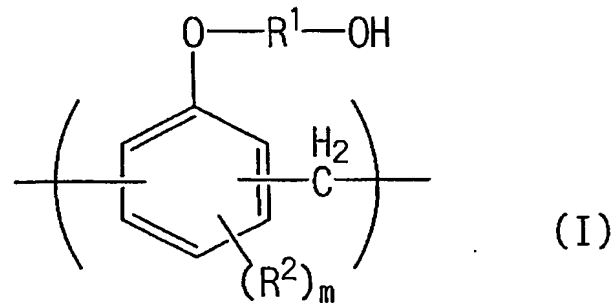
【書類名】 特許願  
【整理番号】 J13213A1  
【提出日】 平成15年 7月16日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 G03F 7/022  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社  
                                内  
    【氏名】 増田 靖男  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社  
                                内  
    【氏名】 奥井 俊樹  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000220239  
    【氏名又は名称】 東京応化工業株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100106909  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 棚井 澄雄  
【代理人】  
    【識別番号】 100064908  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 志賀 正武  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100101465  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 青山 正和  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100094400  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 鈴木 三義  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100106057  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 柳井 則子  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 008707  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0117103

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

下記一般式 (I)

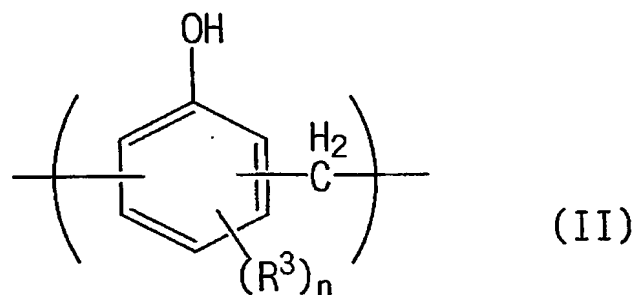
【化 1】



[式中、 $\text{R}^1$  は炭素数 1～5 のアルキレン基を表し、 $\text{R}^2$  は水素原子、水酸基、又は炭素数 1～4 のアルキル基を表し、 $m$  は 1～3 の整数を表す]

で表される構成単位 (a 1)、及び下記一般式 (II)

【化 2】



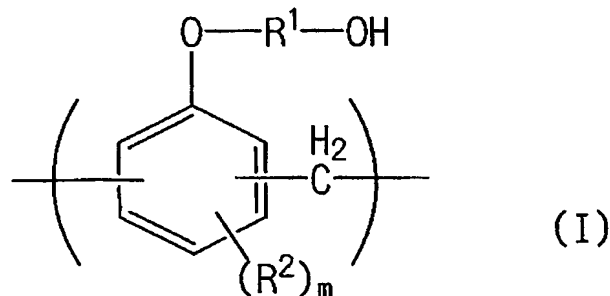
[式中、 $\text{R}^3$  は水素原子、水酸基、又は炭素数 1～4 のアルキル基を表し、 $n$  は 1～3 の整数を表す]

で表される構成単位 (a 2) を有するアルカリ可溶性ノボラック樹脂 (A)、及び感光剤 (B) を含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項 2】

下記一般式 (I)

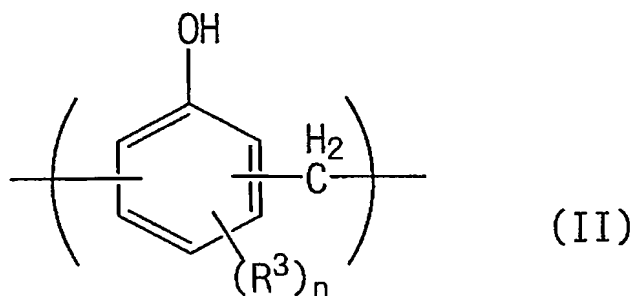
【化 3】



[式中、 $\text{R}^1$  は炭素数 1～5 のアルキレン基を表し、 $\text{R}^2$  は水素原子、水酸基、又は炭素数 1～4 のアルキル基を表し、 $m$  は 1～3 の整数を表す]

で表される構成単位 (a 1)、及び下記一般式 (II)

【化 4】



〔式中、 $R^3$  は水素原子、水酸基、又は炭素数 1～4 のアルキル基を表し、 $n$  は 1～3 の整数を表す〕

で表される構成単位 (a 2) を有する樹脂であって、該樹脂に含まれる水酸基の水素原子の一部が 1, 2-ナフトキノンジアジドスルホニル基で置換されているアルカリ可溶性ノボラック樹脂 (A') を含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項 3】

さらに感光剤 (B) を含有する請求項 2 記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項 4】

請求項 1～3 のいずれか一項に記載のポジ型フォトレジスト組成物を基板上に塗布し、プレベークし、選択的に露光した後、アルカリ現像してレジストパターンを形成することを特徴とするレジストパターン形成方法。

## 【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポジ型フォトレジスト組成物、及びレジストパターン形成方法

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ポジ型フォトレジスト組成物、及びレジストパターン形成方法に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、電子機器のダウンサイジングに伴い、LSIの高集積化及びASIC化が急激に進んでおり、LSIを電子機器に搭載するための多ピン薄膜実装が求められ、TAB方式やフリップチップ方式によるベアチップ実装などが注目されてきている。このような多ピン実装方法では、接続用端子であるバンプと呼ばれる高さ $20\mu\text{m}$ 以上の突起電極が、基板上に高精度に配置されることが必要であり、今後、さらなるLSIの小型化に対応してバンプの高精度化がより一層必要になってきている。

また、上記接続用端子の形成を補助するため、再配線工程を行ってチップと接続用端子間の配線を形成することも行われている。

## 【0003】

上述の接続用端子や配線を形成するために、フォトレジストが用いられている。このような用途に用いられる場合、フォトレジストには、基板の上におおむね $5\mu\text{m}$ 以上、例えば $5\sim 20\mu\text{m}$ の膜厚の厚膜が形成できることが必要とされる。また、基板に対する密着性、接続用端子や配線を形成するためのメッキを行う際の耐メッキ液性、該メッキ液に対する良好な濡れ性、メッキ処理後に剥離液により容易に剥離できること等も求められる。また、LSIのさらなる高集積化に伴い、形成しようとする接続用端子や配線がさらに微細化し、その配置の狭ピッチ化が進む中で、高解像性で、レジストパターン側壁の垂直性の良好なスペースパターンを形成できるフォトレジストが必要とされている。

## 【0004】

フォトレジストとしては、現在、主に、アルカリ可溶性ノボラック樹脂と、感光剤であるキノンジアジド基含有化合物とを含有するポジ型フォトレジスト組成物が用いられている。

しかし、このようなポジ型フォトレジスト組成物を用いてレジストパターンを形成し、金メッキ等のメッキ処理を施して接続用端子や配線のパターン（メッキパターン）を形成した場合、該レジストパターンにクラックが生じるという問題があった。

## 【0005】

このようなクラックの発生は、形成されるメッキパターンの形状異常を引き起こすため、クラックの発生を抑制するために、ポジ型フォトレジスト組成物に、アクリル樹脂等の可塑剤を配合することが提案されている。例えば特許文献1には、アルカリ可溶性ノボラック樹脂と、キノンジアジド基含有化合物と、可塑剤としてアルカリ可溶性アクリル樹脂とを含有する厚膜用のポジ型フォトレジスト組成物が記載されている。

しかし、可塑剤を配合したポジ型フォトレジスト組成物を用いた場合、解像性の低下や、メッキ処理後のレジストパターンの寸法、すなわち形成されるメッキパターンの寸法が、現像直後のレジストパターンの寸法よりも大きくなるパターン太りが生じる等の問題がある。

【特許文献1】 特開2002-258479号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

本発明の課題は、解像性が良好で、メッキ時のクラックの発生が抑制されたレジストパターンが形成でき、パターン太りを改善できるポジ型フォトレジスト組成物、及び該ポジ型フォトレジスト組成物を用いたレジストパターン形成方法を提供することにある。

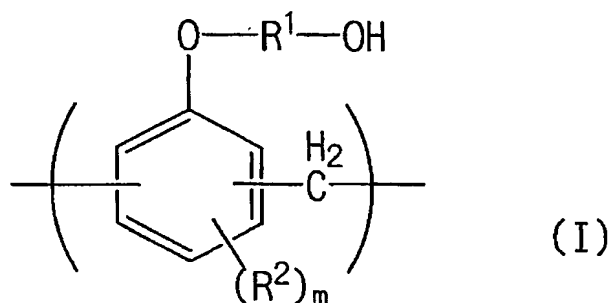
## 【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題を解決する本発明の第1の発明は、下記一般式 (I)

【0008】

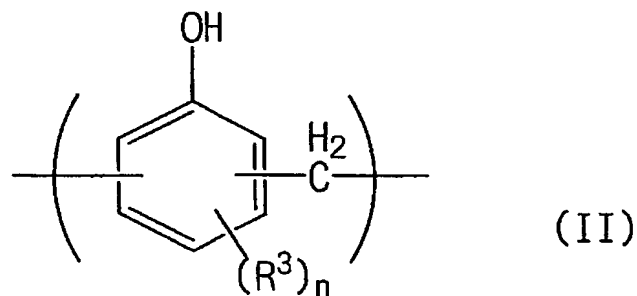
【化1】



[式中、 $\text{R}^1$  は炭素数1～5のアルキレン基を表し、 $\text{R}^2$  は水素原子、水酸基、又は炭素数1～4のアルキル基を表し、 $m$ は1～3の整数を表す]  
で表される構成単位 (a 1)、及び下記一般式 (I I)

【0009】

【化2】



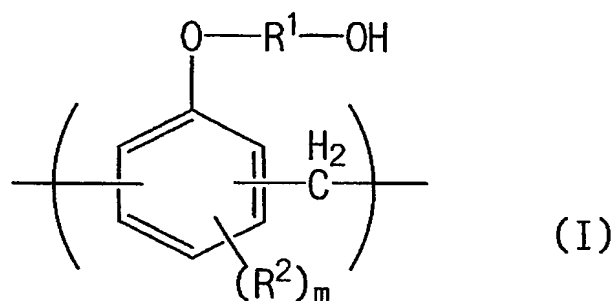
[式中、 $\text{R}^3$  は水素原子、水酸基、又は炭素数1～4のアルキル基を表し、 $n$ は1～3の整数を表す]

で表される構成単位 (a 2) を有するアルカリ可溶性ノボラック樹脂 (A)、及び感光剤 (B) を含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物である。

上記課題を解決する本発明の第2の発明は、下記一般式 (I)

【0010】

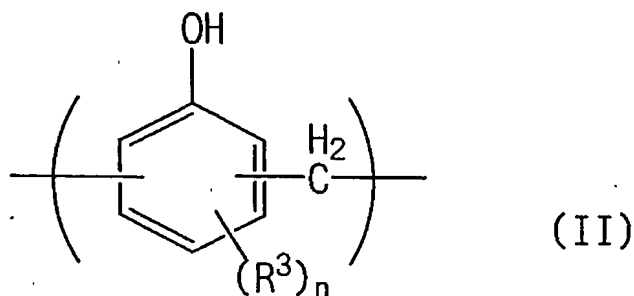
【化3】



[式中、 $\text{R}^1$  は炭素数1～5のアルキレン基を表し、 $\text{R}^2$  は水素原子、水酸基、又は炭素数1～4のアルキル基を表し、 $m$ は1～3の整数を表す]  
で表される構成単位 (a 1)、及び下記一般式 (I I)

【0011】

## 【化 4】



【式中、 $R^3$  は水素原子、水酸基、又は炭素数 1～4 のアルキル基を表し、 $n$  は 1～3 の整数を表す】

で表される構成単位 (a 2) を有する樹脂であって、該樹脂に含まれる水酸基の水素原子の一部が 1, 2-ナフトキノンジアジドスルホニル基で置換されているアルカリ可溶性ノボラック樹脂 (A') を含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物である。

上記課題を解決する本発明の第 3 の発明は、前記第 1 又は第 2 の発明のポジ型フォトレジスト組成物を基板上に塗布し、プレベークし、選択的に露光した後、アルカリ現像してレジストパターンを形成することを特徴とするレジストパターン形成方法である。

## 【発明の効果】

## 【0012】

本発明のポジ型フォトレジスト組成物を用いることにより、解像性が良好で、メッキ時のクラックの発生が抑制されたレジストパターンが形成でき、メッキパターンのパターン太りを改善できる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0013】

以下、本発明を詳細に説明する。

## ＜ポジ型フォトレジスト組成物＞

本発明の第 1 の発明のポジ型フォトレジスト組成物は、特定の構成単位を有するアルカリ可溶性ノボラック樹脂 (A) (以下、(A) 成分という) と、感光剤 (B) (以下、(B) 成分という) とを含むことを特徴とするものである。

また、本発明の第 2 の発明は、上記 (A) 成分中に含まれる水酸基の水素原子の一部が 1, 2-ナフトキノンジアジドスルホニル基で置換されているアルカリ可溶性ノボラック樹脂 (A') (以下、(A') 成分という) を含むことを特徴とするものである。第 2 の発明においては、(B) 成分は任意成分である。

なお、本明細書中、「構成単位」とは、重合体を構成するモノマー単位を意味する。

## 【0014】

## ＜(A) 成分＞

(A) 成分は、上記一般式 (I) で表される構成単位 (a 1)、及び上記一般式 (II) で表される構成単位 (a 2) を有するものである。

具体的には、フェノール類とアルデヒド類とを反応させてなるノボラック樹脂が有するフェノール性水酸基の一部がヒドロシアルキルエーテル化された構造を有するものである。

## 【0015】

上記一般式 (I) 中、 $R^1$  は炭素数 1～5 のアルキレン基であり、該アルキレン基としては、例えばメチレン基、エチレン基、 $n$ -プロピレン基、イソプロピレン基、 $n$ -ブチレン基、イソブチレン基、 $n$ -ペンチレン基、イソペンチレン基等が挙げられる。これらの中でも、エチレン基、イソプロピレン基が好ましい。これにより、当該ポジ型フォトレジスト組成物を用いてレジストパターンを形成する際の現像液への溶解性を損なうことなく、耐クラック性を向上させることができる。

## 【0016】

上記一般式(I)、(II)中、 $R^2$ 、 $R^3$ は、それぞれ独立に、水素原子、水酸基、又は炭素数1~4のアルキル基である。炭素数1~4のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基等が挙げられる。

また、*m*、*n*は、それぞれ独立に、1~3の整数を表す。

これらの中でも、 $R^2$ 、 $R^3$ がメチル基であり、且つ*m*、*n*=1であることが好ましい。これにより、当該ポジ型フォトレジスト組成物に良好な感度を付与できると共に、現像液への溶解性や膜減りの調整等を容易に行うことができる。

$R^2$ 、 $R^3$ がメチル基であり、且つ*m*、*n*=1である場合、 $R^2$ 、 $R^3$ の結合位置は、特に限定されないが、芳香環に結合している酸素原子に対してメタ位又はパラ位であることが好ましい。また、(A)成分中、この結合位置がメタ位であるものと、パラ位であるものの比(メタ位/パラ位)が3/7~8/2であることが好ましい。これにより、上記の効果をさらに優れたものとすることができる。

なお、上記結合位置の比は、例えばNMR装置等を使用して測定することができる。あるいは、後述する、(A)成分の製造の際に用いるフェノール類モノマーの仕込み比率を調整することにより、このような比を有する(A)成分を製造することができる。

#### 【0017】

(A)成分中、構成単位(a1)と構成単位(a2)との比(モル比)は、1:99~80:20であることが好ましい。構成単位(a1)の比率が上記下限値未満では、フォトレジストの耐クラック性向上効果が小さくなる傾向にあり、上記上限値を超えると、アルカリ現像液への溶解性が低下し、感度が充分でなくなり、まためっきによるパターン太りが大きくなる傾向にある。上記特性のバランスのためには、5:95~40:60であることがさらに好ましい。

なお、上記構成単位の比は、例えばNMR装置等を使用して測定することができる。あるいは、後述する、(A)成分の製造の際に、ノボラック樹脂とヒドロキシアルキルエーテル化剤との反応比率(仕込み比率)を調整することにより、このような比を有する(A)成分を製造することができる。これは、ノボラック樹脂のフェノール性水酸基とヒドロキシアルキルエーテル化剤とが実質的に化学量論的に反応するためである。

#### 【0018】

なお、(A)成分において、構成単位(a1)と構成単位(a2)の2種類の構成単位の結合状態は特に限定されない。すなわち、2種類の構成単位が、規則性を有さずに結合したランダムポリマーであってもよく、いずれかの構成単位が連続して結合したブロックポリマーであってもよく、あるいはランダムポリマー中の一部分がブロックポリマー上に結合となっている構造であってもよい。いずれの場合も、2種類の構成単位が上記構造を有してポリマーを形成していれば構わない。

#### 【0019】

(A)成分は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定によるポリスチレン換算による質量平均分子量が500~30000であることが好ましい。これにより、フォトレジストの現像性、解像性、耐メッキ液性を好ましいものとすることができる。質量平均分子量が上記下限値よりも小さいと、激しい膜べりがおこり、レジスト形状が形成できない傾向にある。一方、上記上限値を超えると、著しく感度や解像性が低下する傾向にある。上記効果のためには、1000~25000がさらに好ましい。

なお、上記質量平均分子量は、テトラヒドロフランを溶出溶媒とし、流量0.1ml/min、カラム温度40℃の条件で、下記GPC装置を使用するGPC測定により、ポリスチレン標準物質を用いて作成した検量線をもとに計算される。

- ・本体：TOSOH社製「HLC-8020」
- ・検出器：波長280nmにセットしたTOSOH社製「UV-8011」
- ・分析用カラム：昭和電工社製「SHODEX KF-802、KF-803、KF-805」

#### 【0020】



次に、(A)成分を製造する方法について説明する。

(A)成分は、フェノール類とアルデヒド類とを反応させてノボラック樹脂を合成し、次いで、このノボラック樹脂が有するフェノール性水酸基の一部を、ヒドロキシアルキルエーテル化することにより製造できる。

#### 【0021】

上記ノボラック樹脂としては、特に限定されないが、フェノール類1モルに対してアルデヒド類を0.5～1.0モルの割合で、酸性触媒下で縮合反応させることにより得られるものであることが好ましい。

ここで使用されるフェノール類としては、例えばフェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール等のクレゾール類、2,3-キシレノール、2,4-キシレノール、2,5-キシレノール、2,6-キシレノール、3,4-キシレノール、3,5-キシレノール等のキシレノール類、*o*-エチルフェノール、*m*-エチルフェノール、*p*-エチルフェノール等のエチルフェノール類、イソプロピルフェノール、ブチルフェノール、*p*-tert-ブチルフェノール等のアルキルフェノール類、レゾルシン、カテコール、ハイドロキノン、ピロガロール、フロログルシン等の多価フェノール類、アルキルレゾルシン、アルキルカテコール、アルキルハイドロキノン等のアルキル多価フェノール類（いずれのアルキル基も炭素数は1～4である）等が挙げられる。これらのフェノール類は、単独で又は2種類以上を組み合わせて使用することができる。

#### 【0022】

上記フェノール類の中でも、*m*-クレゾール及び*p*-クレゾールが特に好ましい。これらのフェノール類を用い、且つ両者の配合比率を調節することにより、フォトレジストとしての感度、耐熱性等の諸特性を調節することができる。

フェノール類として、*m*-クレゾール及び*p*-クレゾールを用いる場合、その配合比率（モル比）は、特に限定されないが、*m*-クレゾール/*p*-クレゾール＝3/7～8/2とすることが好ましい。*m*-クレゾールの比率が上記下限値未満であると感度が低下する可能性があり、上記上限値を超えると耐熱性が低下する可能性がある。

#### 【0023】

上記アルデヒド類としては、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒドを用いることが、特性上好ましい。

#### 【0024】

上記酸性触媒としては、特に限定されないが、例えば塩酸、硫酸、リン酸、亜リン酸等の無機酸類、蔞酸、ジエチル硫酸、パラトルエンスルホン酸、有機スルホン酸等の有機酸類、酢酸亜鉛等の金属塩類等が挙げられる。これらの酸性触媒は、単独で又は2種類以上を組み合わせて使用することができる。

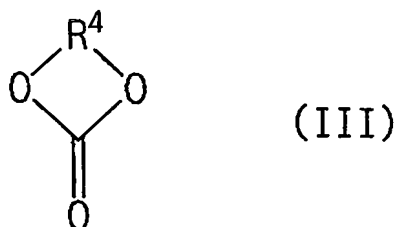
#### 【0025】

ヒドロキシアルキルエーテル化は、上述のようにして得られるノボラック樹脂をヒドロキシアルキルエーテル化剤と反応させることにより行うことができる。

ここで用いられるヒドロキシアルキルエーテル化剤としては、通常、下記一般式(III)で表される環状炭酸エステル化合物が用いられる。

#### 【0026】

##### 【化5】



#### 【0027】

式 (I I I) 中、 $R^4$  は炭素数 1~5 のアルキレン基であり、該アルキレン基として具体的には、メチレン基、エチレン基、*n*-プロピレン基、イソプロピレン基、*n*-ブチレン基、イソブチレン基、*n*-ペンチレン基、イソペンチレン基等が挙げられる。これらの中でも、エチレン基、イソプロピレン基が好ましい。アルキレン基の炭素数が 6 以上になると、アルカリ現像液に対する溶解性が低下し、フォトレジストの感度を低下させることがある。

#### 【0028】

上記ヒドロキシアルキルエーテル化反応は、例えば特公昭 47-43315 号公報等に開示されている公知の方法に従って実施することができる。具体的には、例えば上記で得られたノボラック樹脂を加熱溶解させ、これに上記環状炭酸エステル化合物を添加し、160~220℃で 1~6 時間反応させる。これにより、当該ノボラック樹脂が有するフェノール性水酸基の一部をヒドロキシアルキルエーテル化させることができる。

上記反応後、用いた酸性触媒の中和、水洗を行った後、脱水、脱モノマー等の操作を行うことにより、(A) 成分が得られる。

#### 【0029】

上記ヒドロキシアルキルエーテル化剤の添加量としては、特に限定されず、ノボラック樹脂の有するフェノール性水酸基に導入するヒドロキシアルキル基の割合により、適宜設定することができる。具体的には、ノボラック樹脂の有するフェノール性水酸基 1 モルに対して、ヒドロキシアルキルエーテル化剤 0.01~0.80 モルとすることが好ましく、0.05~0.40 モルとすることがより好ましい。これにより、フェノール性水酸基が所望の割合でヒドロキシアルキルエーテル化された (A) 成分を得ることができる。

#### 【0030】

< (A') 成分 >

(A') 成分は、上述した (A) 成分中に含まれる水酸基の水素原子の一部が 1, 2-ナフトキノンジアジドスルホニル基で置換されたものである。(A') 成分を用いる場合、(A') 成分自体が少ないナフトキノンジアジドスルホニル基で感光性を有するため、フォトレジスト組成物の感度をより向上することができる。

1, 2-ナフトキノンジアジドスルホニル基での置換は、例えば上述のようにして製造された (A) 成分と、1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸化合物とのエステル化反応により合成することができる。ここで使用され得る 1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸化合物としては、例えば、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸クロライド、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロライド等のキノンジアジド化合物のハロゲン化物が挙げられる。

1, 2-ナフトキノンジアジドスルホニル基で置換されている割合、すなわちエステル化反応の反応率は、好ましくは 2~10 モル%、より好ましくは 3~7 モル%、さらに好ましくは 3~5 モル%である。反応率が 2 モル%未満であると、未露光部分の膜減り傾向が大きく、例えば、スペースパターンを形成する際、このスペースパターン上部が広がるおそれがあるため好ましくなく、10 モル%を超えると、g h i 線に対する透過率が低くなり、著しい感度の低下や、スペースパターン上部が広がるなどにより、断面形状の垂直性が悪くなるおそれがあり、好ましくない。

#### 【0031】

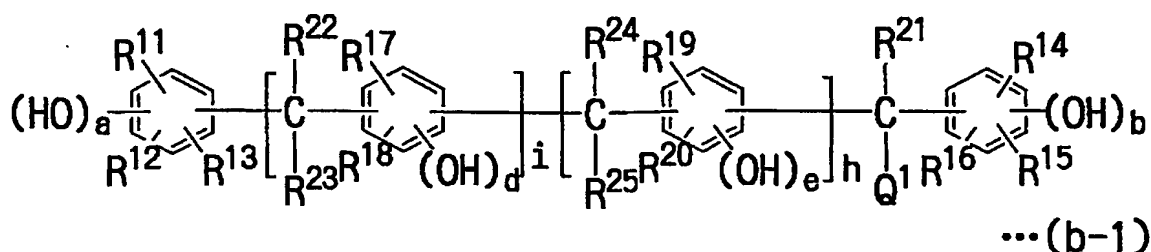
< (B) 成分 >

(B) 成分としては、ナフトキノンジアジドエステル化合物を挙げることができる。ナフトキノンジアジドエステル化合物としては、一般にポジ型フォトレジスト組成物において感光剤として用いられているものであれば特に制限なく、1 種又は 2 種以上任意に選択して用いることができる。

例えば下記一般式 (b-1)

#### 【0032】

【化6】

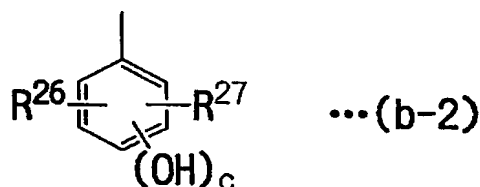


【0033】

〔式中、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{20}$  はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数1～6のアルコキシ基、又は炭素原子数3～6のシクロアルキル基を表し； $\text{R}^{22} \sim \text{R}^{25}$  はそれぞれ独立に水素原子又は炭素原子数1～6のアルキル基を表し； $\text{R}^{21}$  が水素原子又は炭素数1～6のアルキル基の場合は、 $\text{Q}^1$  は水素原子、炭素数1～6のアルキル基又は下記化学式（b-2）で表される残基

【0034】

【化7】



【0035】

〔式中、 $\text{R}^{26}$  及び  $\text{R}^{27}$  はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数1～6のアルコキシ基、又は炭素原子数3～6のシクロアルキル基を表し； $c$  は1～3の整数を示す〕であり、 $\text{Q}^1$  が  $\text{R}^{21}$  の末端と結合する場合は、 $\text{Q}^1$  は  $\text{R}^{21}$  及び、 $\text{Q}^1$  と  $\text{R}^{21}$  との間の炭素原子とともに、炭素鎖3～6のシクロアルキル基を表し； $a$ 、 $b$  は1～3の整数を表し； $d$ 、 $e$  は0～3の整数を表し； $h$ 、 $i$  は  $h+i=0 \sim 3$  となる整数を表す。〕

【0036】

で表されるフェノール化合物と、ナフトキノンジアジドスルホン酸化合物とのエステル化合物を使用することができる。

【0037】

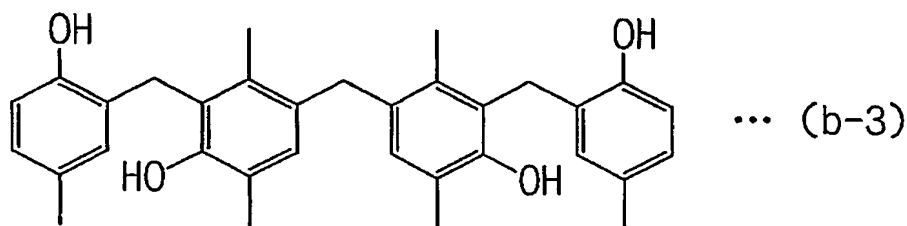
なお、 $\text{Q}^1$  と  $\text{R}^{21}$  及び、 $\text{Q}^1$  と  $\text{R}^{21}$  との間の炭素原子とともに、炭素鎖3～6のシクロアルキル基を形成する場合には、 $\text{Q}^1$  と  $\text{R}^{21}$  は結合して、炭素数2～5のアルキレン基を形成している。

【0038】

中でも、下記式（b-3）

【0039】

## 【化8】



で表されるフェノール化合物が好ましい。

## 【0040】

また、式 (b-3) のフェノール化合物以外に当該一般式 (b-1) に該当するフェノール化合物としては：

トリス (4-ヒドロキシフェニル) メタン、ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) -2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス (4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル) -2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス (4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) -4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス (4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) -3-ヒドロキシフェニルメタン、ビス (4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) -2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス (4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル) -4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス (4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル) -3-ヒドロキシフェニルメタン、ビス (4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル) -2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス (4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) -3, 4-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス (4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル) -3, 4-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス (4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル) -2, 4-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス (4-ヒドロキシフェニル) -3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス (5-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル) -4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス (5-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル) -3-ヒドロキシフェニルメタン、ビス (5-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル) -2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス (5-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル) -3, 4-ジヒドロキシフェニルメタンなどのトリスフェノール型化合物；

## 【0041】

2, 4-ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシベンジル) -5-ヒドロキシフェノール、2, 6-ビス (2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシベンジル) -4-メチルフェノール等のリニア型3核体フェノール化合物；

1, 1-ビス [3- (2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル) -4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル] イソプロパン、ビス [2, 5-ジメチル-3- (4-ヒドロキシ-5-メチルベンジル) -4-ヒドロキシフェニル] メタン、ビス [2, 5-ジメチル-3- (4-ヒドロキシベンジル) -4-ヒドロキシフェニル] メタン、ビス [3- (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシベンジル) -4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル] メタン、ビス [3- (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシベンジル) -4-ヒドロキシ-5-エチルフェニル] メタン、ビス [3- (3, 5-ジエチル-4-ヒドロキシベンジル) -4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル] メタン、ビス [3- (3, 5-ジエチル-4-ヒドロキシベンジル) -4-ヒドロキシ-5-エチルフェニル] メタン、ビス [2-ヒドロキシ-3- (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシベンジル) -5-メチルフェニル] メタン、ビス [2-ヒドロキシ-3- (2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル) -5-メチルフェニル] メタン、ビス [4-ヒドロキシ-3- (2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル) -5-メチルフェニル] メタン、ビス [2, 5-ジメチル-3- (2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル) -4-ヒドロキシフェニル] メタン等のリニア型4核体フェノール

化合物;

2, 4-ビス[2-ヒドロキシ-3-(4-ヒドロキシベンジル)-5-メチルベンジル]-6-シクロヘキシルフェノール、2, 4-ビス[4-ヒドロキシ-3-(4-ヒドロキシベンジル)-5-メチルベンジル]-6-シクロヘキシルフェノール、2, 6-ビス[2, 5-ジメチル-3-(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-ヒドロキシベンジル]-4-メチルフェノール等のリニア型5核体フェノール化合物等のリニア型ポリフェノール化合物;

【0042】

ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)メタン、2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル-4'-ヒドロキシフェニルメタン、2-(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)-2-(2', 3', 4'-トリヒドロキシフェニル)プロパン、2-(2, 4-ジヒドロキシフェニル)-2-(2', 4'-ジヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル)-2-(3'-フルオロ-4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(2, 4-ジヒドロキシフェニル)-2-(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)-2-(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)-2-(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジメチルフェニル)プロパンなどのビスフェノール型化合物;

1-[1-(4-ヒドロキシフェニル)イソプロピル]-4-[1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、1-[1-(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)イソプロピル]-4-[1, 1-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、などの多核枝分かれ型化合物;

1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンなどの縮合型フェノール化合物などが挙げられる。

これらは1種又は2種以上組み合わせて用いることができる。

【0043】

上記一般式(b-1)で表される化合物のフェノール性水酸基の全部又は一部をナフトキノンジアジドスルホン酸エステル化する方法は、常法により行うことができる。

例えば、ナフトキノンジアジドスルホンクロライドを上記一般式(b-1)で表される化合物と縮合させることにより得ることができる。

具体的には、例えば上記一般式(b-1)で表される化合物と、ナフトキノン-1, 2-ジアジド-4 (又は5) -スルホンクロライドとを、ジオキサン、n-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン等の有機溶媒に所定量溶解し、ここにトリエチルアミン、トリエタノールアミン、ピリジン、炭酸アルカリ、炭酸水素アルカリ等の塩基性触媒を1種以上を加えて反応させ、得られた生成物を水洗、乾燥して調製することができる。

【0044】

(B)成分としては、これら例示した好ましいナフトキノンジアジドエステル化物の他に、他のナフトキノンジアジドエステル化物も用いることができ、例えばポリヒドロキシベンゾフェノンや没食子酸アルキル等のフェノール化合物とナフトキノンジアジドスルホン酸化合物とのエステル化反応生成物なども用いられ得る。

これら他のナフトキノンジアジドエステル化物の使用量は(B)成分中、80質量%以下、特に50質量%以下であることが、本発明の効果の向上の点から好ましい。

【0045】

ポジ型フォトレジスト組成物中の(B)成分の配合量は、ベース樹脂として(A)成分を用いる場合、(A)成分に対して、5~40質量%が好ましく、10~20質量%がより好ましい。(B)成分の配合量を上記下限値未満にすると、未露光部分の膜減り傾向が大きく、例えば、スペースパターンでは、上部が広がるなど好ましくない。また、上記、上限値を超えると、g h i線の透過が低くなり、著しい感度の低下を引き起こす。

(A') 成分を用いる場合は、(B) 成分は必須ではなく、0 質量%でもよいが、(B) 成分を配合する場合、(A') 成分に対して、1~10 質量%が好ましく、2~5 質量%がより好ましい。

#### 【0046】

##### <その他の成分>

本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、さらに、必要に応じて、アルカリ可溶性アクリル樹脂等の可塑剤、基板との密着性を上げるための密着性向上剤、増感剤、高沸点有機溶剤、酸発生剤、及び当該技術分野で慣用されている各種添加成分が配合されていてもよい。

#### 【0047】

##### ・アルカリ可溶性アクリル樹脂

本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、クラックの発生などの耐メッキ性をさらに向上させるために、可塑剤として、アルカリ可溶性アクリル樹脂（以下、(C) 成分という）を配合してもよい。

(C) 成分としては、可塑剤として、一般にポジ型フォトレジスト組成物に配合されているものが使用できる。

(C) 成分として、より具体的には、エーテル結合を有する重合性化合物から誘導された構成単位 30~90 質量%、及びカルボキシル基を有する重合性化合物から誘導された構成単位 50~2 質量%を含有するものが挙げられる。

エーテル結合を有する重合性化合物としては、2-メトキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート、3-メトキシブチル（メタ）アクリレート、エチルカルビトール（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート等のエーテル結合及びエステル結合を有する（メタ）アクリル酸誘導体等のラジカル重合性化合物を例示することができ、好ましくは、2-メトキシエチルアクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレートである。これらの化合物は単独もしくは2種以上組み合わせて使用できる。

カルボキシル基を有する重合性化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などのモノカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などのジカルボン酸、2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸、2-メタクリロイルオキシエチルマレイン酸、2-メタクリロイルオキシエチルフタル酸、2-メタクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸などのカルボキシル基及びエステル結合を有するメタクリル酸誘導体等のラジカル重合性化合物を例示することができ、好ましくは、アクリル酸、メタクリル酸である。これらの化合物は単独もしくは2種以上組み合わせて使用できる。

#### 【0048】

(C) 成分中におけるエーテル結合を有する重合性化合物の含有量は30~90 質量%が好ましく、40~80 質量%がさらに好ましい。90 質量%を超えると、(A) 成分の溶液に対する相溶性が悪くなり、プリベイク時にベナードセル（重力もしくは表面張力勾配等によって塗膜表面に生じる不均一性を有する五~七角形のネットワークパターン）が発生し、均一なレジスト膜が得られにくい傾向があり、30 質量%未満ではメッキ時にクラックが発生する傾向がある。

また、(C) 成分中におけるカルボキシル基を有する重合性化合物の含有量は、2~50 質量%が好ましく、5~40 質量%がさらに好ましい。2 質量%未満であると、(C) 成分のアルカリ溶解性が低下し、十分な現像性が得られない傾向があり、また剥離性が低下し基板上にレジストが残膜する傾向がある。50 質量%を超えると、現像後の残膜率の低下や耐メッキ性が悪化する傾向がある。

#### 【0049】

(C) 成分の質量平均分子量は10,000~800,000が好ましく、30,000~500,000がより好ましい。10,000未満であるとレジスト膜が十分な強度を得られず、メッキ時のプロファイルの膨れ、クラックの発生を引き起こす傾向がある。

800, 000を超えると剥離性が低下する傾向がある。

#### 【0050】

さらに、(C)成分中には、物理的、化学的特性を適度にコントロールする目的で他のラジカル重合性化合物を単量体として含むことができる。ここで「他のラジカル重合性化合物」とは、前出の重合性化合物以外のラジカル重合性化合物の意味である。

この様なラジカル重合性化合物としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸アルキルエステル類；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル類；フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸アリールエステル類；マレイン酸ジエチル、フマル酸ジブチルなどのジカルボン酸ジエステル類；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどのビニル基含有芳香族化合物；酢酸ビニルなどのビニル基含有脂肪族化合物；ブタジエン、イソプレンなどの共役ジオレフィン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニトリル基含有重合性化合物；塩化ビニル、塩化ビニリデンなどの塩素含有重合性化合物；アクリルアミド、メタクリルアミドなどのアミド結合含有重合性化合物などを用いることができる。これらの化合物は単独、もしくは2種以上組み合わせ合わせて用いることができ、これらのうち特に、*n*-ブチルアクリレート、ベンジルメタクリレート、メチルメタクリレートなどが好ましい。(C)成分中に占める他のラジカル重合性化合物は50質量%未満が好ましく、より好ましくは40質量%未満である。

#### 【0051】

(C)成分を合成する際に用いられる重合溶媒としては、例えばエタノール、ジエチレングリコールなどのアルコール類；エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテルなどの多価アルコールのアルキルエーテル類；エチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテートなどの多価アルコールのアルキルエーテルアセテート類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；アセトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類等を用いることができる。これらのうち特に、多価アルコールのアルキルエーテル類、多価アルコールのアルキルエーテルアセテート類が好ましい。

(C)成分を合成する際に用いられる重合触媒としては、通常のラジカル重合開始剤が使用でき、例えば2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物；ベンゾイルパーオキシド、ジ-*tert*-ブチルパーオキシドなどの有機過酸化物などが使用できる。

#### 【0052】

本発明のポジ型フォトレジスト組成物において、(C)成分の配合量は、前述の(A)成分又は(A')成分100質量部に対し、13質量部以下が好ましく、7質量部以下がより好ましい。可塑剤としての(C)成分は、従来は、ベース樹脂100質量部に対して通常15~25質量部程度配合されているが、本発明では、ベース樹脂として上述した(A)成分を用いることにより、13質量部以下の配合量で、十分な可塑効果が得られる。また、配合量を13質量%以下とすることにより、形成されるレジスト膜の強度が充分なものとなり、膨れなどが生じにくく、鮮明なプロファイルが得られ、解像度が向上する。

なお、(C)成分は必須ではなく、配合しなくてもよいが、配合する場合は、(A)成分又は(A')成分100質量部に対し、3質量部以上が好ましい。

#### 【0053】

##### ・密着性向上剤

密着性向上剤としては、特開昭62-262043号公報、特開平11-223937号公報などに記載されている密着性向上剤を挙げることができ、例えば、6-メチル-8-ヒドロキシキノリン、6-エチル-8-ヒドロキシキノリン、5-メチル-8-ヒドロキシキノリン、8-ヒドロキシキノリン、8-アセチルオキシキノリン、4-ヒドロキシプテリジン、2, 4-ジヒドロキシプテリジン、4-ヒドロキシプテリジン-2-スルホ

ン酸、2-エチル-4-ヒドロキシプテリジン、2-メチル-4-ヒドロキシプテリジン、1, 10-フェナントロリン、5, 6-ジメチル-1, 10-フェナントロリン、3, 8-ジメチル-1, 10-フェナントロリン、3, 8-ジヒドロキシ-1, 10-フェナントロリン、5-カルボキシ-1, 10-フェナントロリン、5, 6-ジヒドロキシ-1, 10-フェナントロリン、1, 10-フェナントロリン-5-スルホン酸、4, 4'-ジメチル-2, 2'-ビピリジル、2, 2'-ビピリジル、2, 2'-ビピリジル-5-カルボン酸、5, 5'-ジクロロ-2, 2'-ビピリジル、3, 3'-ジヒドロキシ-2, 2'-ビピリジル、3, 3'-ジメルカプト-2, 2'-ビピリジル等が挙げられる。

【0054】

また、とくに環上に、下記一般式 (d-1) 及び (d-2) で表される結合から少なくとも1つと、下記一般式 (d-3) で表される結合から少なくとも1つとを有する芳香族性の複素環化合物を配合することにより、ポジ型フォトレジスト組成物の基板に対する接着性を著しく高めることができる。

【0055】

【化9】

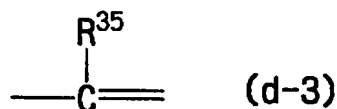


【0056】

(式中、 $R^{34}$  は、水素原子又は炭素原子数1～3のアルキル基を表す)

【0057】

【化10】



【0058】

(式中、 $R^{35}$  は、水酸基又は水酸基が置換した炭素原子数1～5の直鎖又は分枝状のアルキル基を表す)

【0059】

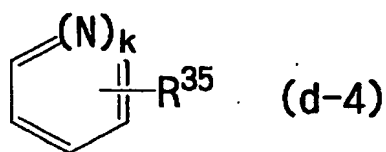
前記複素環化合物としては、例えば「有機化合物構造式インデックス」(昭和52年12月20日発行、丸善(株))のpp. 362-401に記載されているインドール系化合物、インドリン系化合物、インゴ系化合物等の窒素1原子の5員環骨格を有するもの；ピリジン系化合物、キノリン系化合物、ヒドロキノリン系化合物、イソキノリン系化合物、アクリジン系化合物、ベンゾキノリン系化合物、ナフトキノリン系化合物、フェナントロリン系化合物等の窒素1原子の6員環骨格を有するもの；ピラゾール系化合物、イミダゾール系化合物、イミダゾリン系化合物、ベンゾイミダゾール系化合物等の窒素2原子の5員環骨格を有するもの；ジアジン系化合物、ヒドロピリジン系化合物、ベンゾジアジン系化合物、ジベンゾジアジン系化合物等の窒素2原子の6員環骨格を有するもの；トリアゾール系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物等の窒素3原子の5員環骨格を有するもの；トリアジン系化合物等の窒素3原子の6員環骨格を有するもの；テトラゾール、ペンテトラゾール等の窒素4原子の5員環骨格を有するもの；1, 2, 4, 5-テトラジン等の窒素4原子の6員環骨格を有するもの；その他プリン系化合物、プテリジン系化合物、アロキサジン系化合物、2H-ピロール等が挙げられる。これらの中でも、下記一般式 (d-4) で表される化合物は、スクラムの発生を抑制し、かつ基板に対する接着性に優れたポジ型フォトレジスト組成物を提供できる点で好ましく、とくに2-(2-ヒドロキシエ



チル) ピリジンは好ましい。

【0060】

【化11】



【0061】

(式中、kは1～3の整数を表し、 $R^{35}$ は前記と同様の意味を表す)

【0062】

密着性向上剤の添加量は、前記(A)成分又は(A')成分、及び、所望により配合される前記(C)成分の合計量に対して、0.1～1.0質量%、とくに0.2～0.7質量%が好ましく、0.1質量%未満であると、ポジ型フォトレジスト組成物の基板に対する接着性の向上効果が十分でなく、1.0質量%を超えると、解像性の低下とスペースパターン上部が広がる傾向が大きくなり、また現像後の基板上に若干スカムを発生させる傾向があるため、好ましくない。

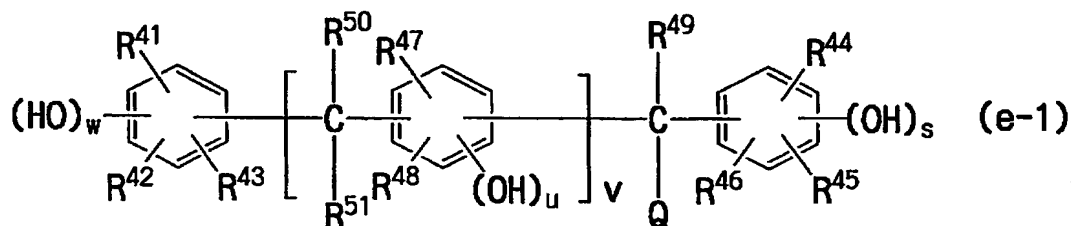
【0063】

・増感剤

また、本発明では、所望により増感剤を配合することができる。本発明で用いることのできる増感剤としては、とくに制限はなく、ポジ型フォトレジスト組成物において増感剤として通常用いられ得るものの中から任意に選ぶことができる。例えば下記一般式(e-1)で表されるフェノール化合物を使用することができる。

【0064】

【化12】

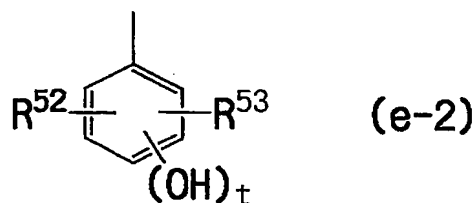


【0065】

[式中、 $R^{41} \sim R^{48}$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数1～6のアルコキシ基、又はシクロアルキル基を表し； $R^{49} \sim R^{51}$ はそれぞれ独立に水素原子又は炭素原子数1～6のアルキル基を表し；Qは水素原子、炭素原子数1～6のアルキル基、 $R^{49}$ と結合し、炭素原子鎖3～6のシクロ環、又は下記の化学式(e-2)で表される残基

【0066】

【化13】



## 【0067】

(式中、 $R^{52}$  及び  $R^{53}$  はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1～6 のアルキル基、炭素原子数 1～6 のアルコキシル基、又はシクロアルキル基を表し； $t$  は 1～3 の整数を示す) を表し； $w$ 、 $s$  は 1～3 の整数を表し； $u$  は 0～3 の整数を表し； $v$  は 0～3 の整数を表す]

## 【0068】

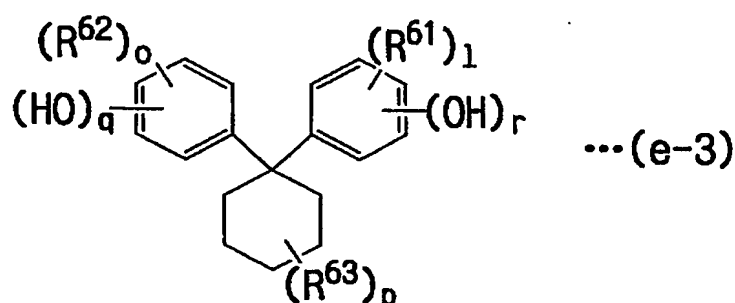
上記一般式 (e-1) で表されるフェノール化合物としては、例えばビス (4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル) -2-ヒドロキシフェニルメタン、1, 4-ビス [1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) イソプロピル] ベンゼン、2, 4-ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニルメチル) -6-メチルフェノール、ビス (4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) -2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス (4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル) -2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス (4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) -3, 4-ジヒドロキシフェニルメタン、1-[1-(4-ヒドロキシフェニル) イソプロピル]-4-[1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) エチル] ベンゼン、1-[1-(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) イソプロピル]-4-[1, 1-ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) エチル] ベンゼン、2, 6-ビス [1-(2, 4-ジヒドロキシフェニル) イソプロピル]-4-メチルフェノール、4, 6-ビス [1-(4-ヒドロキシフェニル) イソプロピル] レゾルシン、4, 6-ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニルメチル) ピロガロール、4, 6-ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニルメチル) ピロガロール、2, 6-ビス (3-メチル-4, 6-ジヒドロキシフェニルメチル) -4-メチルフェノール、2, 6-ビス (2, 3, 4-トリヒドロキシフェニルメチル) -4-メチルフェノール、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン等が挙げられる。またその他、6-ヒドロキシ-4a-(2, 4-ジヒドロキシフェニル)-9-1'-スピロシクロヘキシル-1, 2, 3, 4, 4a, 9a-ヘキサヒドロキサンテン、6-ヒドロキシ-5-メチル-4a-(2, 4-ジヒドロキシ-3-メチルフェニル)-9-1'-スピロシクロヘキシル-1, 2, 3, 4, 4a, 9a-ヘキサヒドロキサンテン等も用いることができる。これらの増感剤は単独でも、また二種以上を混合して用いてもよく、中でも 1-[1-(4-ヒドロキシフェニル) イソプロピル]-4-[1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) エチル] ベンゼンとビス (4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル) -2-ヒドロキシフェニルメタンとの組合せは、高感度化とスペースパターンの垂直性に優れる点で好ましい。

## 【0069】

増感剤としては、また、下記一般式 (e-3) で表されるフェノール化合物を使用することができる。

## 【0070】

## 【化14】



## 【0071】

一般式 (e-3) 中、 $R^{61}$  ～  $R^{63}$  はそれぞれ独立に、低級アルキル基 (直鎖でも分岐でもよく、好ましくは炭素原子数 1～5、より好ましくは炭素原子数 1～3)、シクロアルキル基 (好ましくは炭素原子数 5～7)、又は低級アルコキシ基 (直鎖でも分岐でも

よく、好ましくは炭素原子数 1～5、より好ましくは炭素原子数 1～3) を表す。

q、r は 1～3、好ましくは 1～2 の整数を表す。

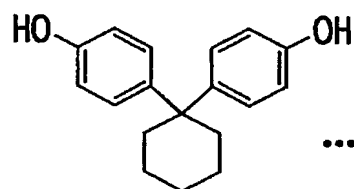
l、o、p は 0、又は 1～3 の整数を表す。

【0072】

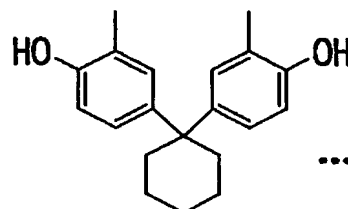
一般式 (e-3) で表されるフェノール化合物として、より具体的には、下記式 (e-4) ～ (e-8) で表される化合物が挙げられる。

【0073】

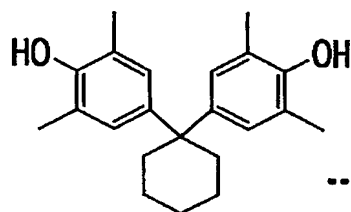
【化15】



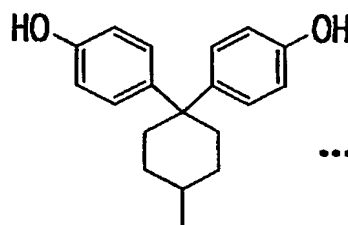
...(e-4)



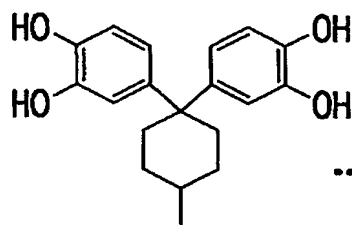
...(e-5)



...(e-6)



...(e-7)



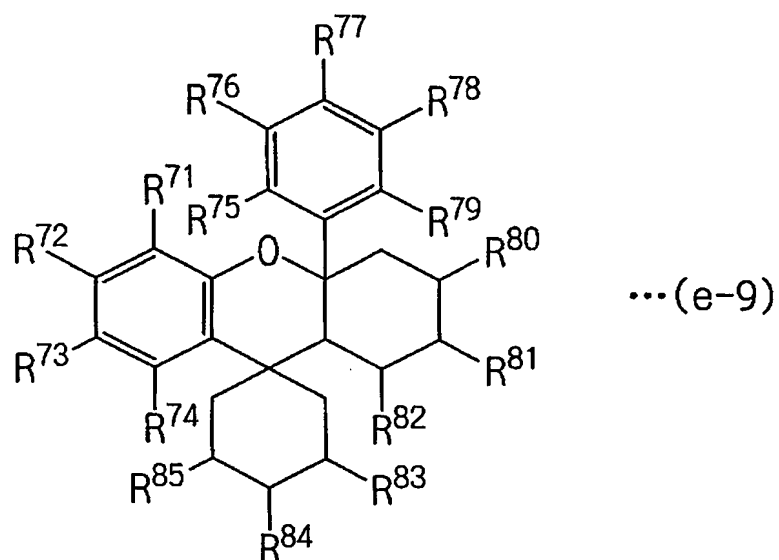
...(e-8)

【0074】

増感剤としては、また、下記一般式 (e-9) で表されるフェノール化合物を使用することができる。

【0075】

【化16】



【0076】

一般式 (e-9) 中、 $R^{71} \sim R^{79}$  はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、ハロゲン原子又はヒドロキシ基を表す。これらのうち少なくとも1つはヒドロキシ基であり、好ましくは、 $R^{71} \sim R^{74}$  のうちの少なくとも1つと、 $R^{75} \sim R^{79}$  のうちの少なくとも1つがヒドロキシ基である。 $R^{71} \sim R^{79}$  のアルキル基としては、直鎖でも分岐でもよく、好ましくは炭素原子数1～5、より好ましくは炭素原子数1～3である。

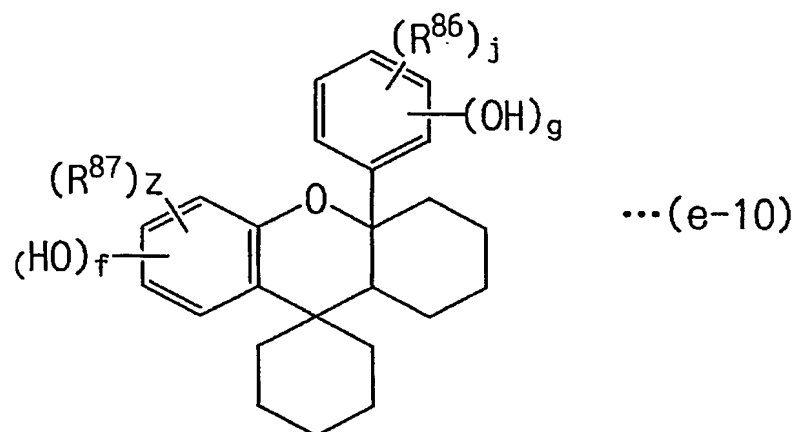
$R^{80} \sim R^{85}$  はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。 $R^{80} \sim R^{85}$  のアルキル基としては、直鎖でも分岐でもよく、炭素原子数1～10のアルキル基が好ましい。アルケニル基としては、炭素原子数1～4のアルケニル基が好ましい。

【0077】

一般式 (e-9) で表されるフェノール化合物として、より具体的には、下記一般式 (e-10) で表される化合物が挙げられる。

【0078】

【化17】



【0079】

式中、 $R^{86}$ 、 $R^{87}$  はそれぞれ独立に、アルキル基を表す。アルキル基としては、直

鎖でも分岐でもよく、好ましくは炭素原子数 1～5、より好ましくは炭素原子数 1～3 である。

f、g は 1～3、好ましくは 1～2 の整数を表す。

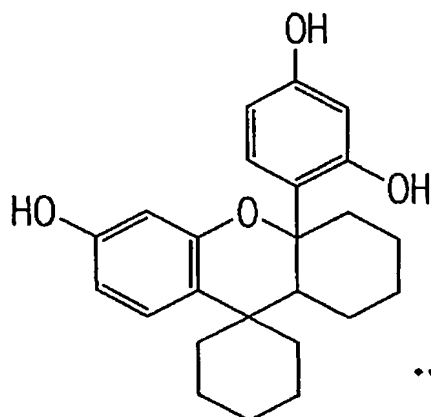
j、z は 0、又は 1～3 の整数を表す。

【0080】

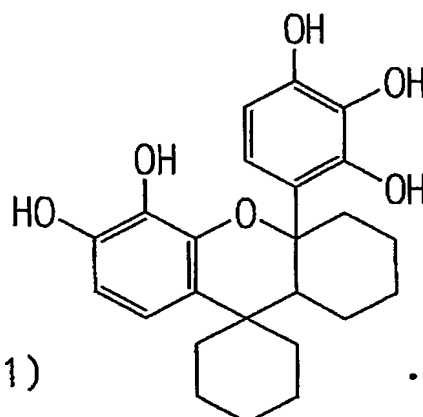
一般式 (e-9) で表されるフェノール化合物として、より具体的には、下記式 (e-11)、(e-12) で表される化合物が挙げられる。

【0081】

【化18】



...(e-11)



...(e-12)

【0082】

増感剤の配合量は、前記 (A) 成分又は (A') 成分に対して、好ましくは 1～30 質量%、より好ましくは 3～20 質量%となる量である。

【0083】

・高沸点有機溶剤

また、本発明では、所望により沸点が 200～350℃程度の高沸点有機溶剤の中から選ばれる少なくとも 1 種を配合することにより、レジスト被膜のバルク効果すなわち膜密度の偏りを小さくすることができ、ポジ型フォトリソ組成物を用いて、表面に段差のある基板上に厚膜のレジスト被膜を形成した場合でも、垂直性に優れるスペースパターンを形成することができ好ましい。また、プリベーク処理、及び PEB (露光後加熱) 処理の条件 (加熱時間、加熱手段など) によらずに、良好なスペースパターンの形成が可能となり好ましい。

【0084】

上記高沸点有機溶剤としては、例えば酢酸ベンジル、サリチル酸イソアミル、サリチル酸メチル、サリチル酸ベンジル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジメチル、γ-ブチロラクトン、安息香酸エチル、安息香酸ブチル、安息香酸プロピル、安息香酸ベンジル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、1,3-オクチレングリコール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールジアセテート、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジブチレングリコール、ジブチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールジ-2-エチルブチラート、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコール、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、2-エチルヘキサン酸、カプリル酸、カプロン酸、カテコール、オクチルフェノール、N-メチルピロリドン等を挙げることができる。これらは単独でも、また 2 種以上混合して用いてもよい。中でも沸点が 250～350℃のものが好ましく、とくにサリチ

ル酸ベンジルは好適である。

高沸点有機溶剤の配合量は、上記 (A) 成分又は (A') 成分、及び所望により配合される上記増感剤の合計量に対して、3～15質量%、とくに6～12質量%が好ましく、3質量%未満であると、上記の現象を抑える効果に乏しく、15質量%を超えると、スペースパターン上部が広がるなどにより断面形状の垂直性が悪くなり好ましくない。

#### 【0085】

##### ・酸発生剤

また、本発明では、所望により酸発生剤を配合することができる。本発明で用いることのできる酸発生剤としては、とくに制限はなく、加熱処理や放射線の照射により分解して酸を発生させるものであれば用いることができる。なお、実際の製造プロセスへの適用を考えた場合、本発明のポジ型フォトレジスト組成物と同じi線(365nm)の照射により酸を発生させる化合物が好ましい。このような酸発生剤としては、例えば、特開平5-107755号公報に記載されているようなトリアジン系酸発生剤、オキシムスルホネート系酸発生剤、オニウム塩系酸発生剤などが挙げられ、中でも、3-(メチルスルホニル)オキシ-1,2,3-ベンゾトリアジン-4(3H)オンが、加熱処理、紫外線照射のいずれにおいても酸発生効果に優れ、酸架橋性材料を効率良く架橋させることができる点で好ましく、さらに本発明のポジ型フォトレジスト組成物の特性に対する影響がほとんどないことから好ましい。

酸発生剤の配合量は、その種類にもよるが、組成物(全固形分)に対し、およそ0.01～5.0質量%、好ましくは0.1～1.0質量%の範囲で選ぶのが好ましい。

#### 【0086】

##### ・各種添加成分

本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、解像度、露光余裕度、残膜率の向上を目的として、p-トルエンスルホン酸クロライド(PTSC)、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、1,4-ビス[1-(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)イソプロピル]ベンゼン、1,3-ビス[1-(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)イソプロピル]ベンゼン等を、組成物に対しそれぞれ0.01～10質量%程度の範囲内で添加してもよい。

#### 【0087】

また本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、さらに必要に応じて、相容性のある添加物、例えばハレーション防止のための紫外線吸収剤、例えば4-ジメチルアミノ-2',4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、5-アミノ-3-メチル-1-フェニル-4-(4-ヒドロキシフェニルアゾ)ピラゾール、4-ジメチルアミノ-4'-ヒドロキシアゾベンゼン、4-ジエチルアミノ-4'-エトキシアゾベンゼン、4,4'-ジエチルアミノアゾベンゼン、クルクミン等や、またストリレーション防止のための界面活性剤、例えばフロラードFC-430、FC431(商品名、住友3M(株)製)、エフトップEF122A、EF122B、EF122C、EF126(商品名、トーケムプロダクツ(株)製)、メガファックR-08(大日本インキ化学工業(株)製)等のフッ素系界面活性剤などを本発明の目的に支障のない範囲で添加含有させることができる。

#### 【0088】

本発明のポジ型フォトレジスト組成物は、適当な溶剤に溶解して溶液の形で用いるのが好ましい。

このような溶剤の例としては、従来のポジ型フォトレジスト組成物に用いられる溶剤を挙げることができ、例えばアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノン等のケトン類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールモノアセテート、あるいはこれらのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテル等の多価アルコール類及びその誘導体；ジオキサンのような環式エーテル類；及び乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビ

ン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル等のエステル類を挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。とくにアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノン等のケトン類；乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル等のエステル類が好ましい。なお、溶剤は単独で用いても、2種以上を組合せて用いてもよい。

#### 【0089】

これらの溶剤の使用量は、例えばスピンコート法を用いて、例えば10  $\mu\text{m}$ 以上の膜厚を得るためには、溶液中における固形分濃度が30質量%から65質量%になる範囲とすることが好ましい。固形分濃度が30質量%未満の場合は、例えば3  $\mu\text{m}$ 以上の膜厚の厚膜を得ることが困難であり、65質量%を超えると組成物の流動性が著しく悪化し、取り扱いが困難な上、スピンコート法では、均一なレジストフィルムが得られにくい。

#### 【0090】

本発明のポジ型フォトリソレジスト組成物の調製は、例えば、上記各成分を通常の方法で混合、攪拌するだけでよく、必要に応じディゾルバー、ホモジナイザー、3本ロールミルなどの分散機を用い分散、混合させてもよい。また、混合した後で、さらにメッシュ、メンブレンフィルターなどを用いてろ過してもよい。

#### 【0091】

また、本発明のポジ型フォトリソレジスト組成物は、支持体上に、3～40  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは3～30  $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは5～20  $\mu\text{m}$ の膜厚の厚膜フォトリソレジスト層を形成するのに適している。

#### 【0092】

##### ＜レジストパターン形成方法＞

次に、本発明のレジストパターン形成方法の好適な一例を示す。

まず、Au、Si、Cu等の基板上に、前記ポジ型フォトリソレジスト組成物を前記したような適当な溶剤に溶かした溶液をスピンナー等で塗布し、乾燥して感光層を形成させ、次いで光源として高圧水銀灯、超高圧水銀灯、或いは、低圧水銀灯を用い、所望のマスクパターンを介して露光する。次に必要に応じてPEB（露光後加熱）処理を行い、これを現像液、例えば1～10質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液のようなアルカリ性水溶液に浸漬するなどして露光部を溶解除去することにより、マスクパターンに忠実な画像を得ることができる。

#### 【0093】

なお、3  $\mu\text{m}$ 以上、とくに6～8  $\mu\text{m}$ 程度の厚膜条件下で、幅0.8  $\mu\text{m}$ 以下の高アスペクト比のレジストパターンを形成する場合においては、所望により、酸架橋性材料を用いた公知のパターン形成方法も利用できる。当該パターン形成方法としては、レジストパターンが描かれた基板の全面に酸の作用により架橋反応を起こす酸架橋性材料の被膜を形成する工程、加熱処理を行いレジストパターン表面から拡散する酸の作用によりレジストパターンに接する部分の前記酸架橋性材料を架橋させる工程、現像液により架橋していない領域の前記酸架橋性材料を除くことにより、酸架橋性材料の被膜を形成する前のレジストパターンのスペース幅より狭い幅のレジストパターンを形成する工程、を有するレジストパターンの形成方法や、レジストパターンが描かれた基板の全面に酸の作用により架橋反応を起こす酸架橋性材料の被膜を形成する工程、紫外線照射による全面露光又は選択的露光を行い、レジストパターン表面あるいは内部に酸を発生させる工程、加熱処理を行いレジストパターン表面から拡散する酸の作用によりレジストパターンに接する部分の前記酸架橋性材料を架橋させる工程、現像液により架橋していない領域の前記酸架橋性材料を除くことにより、酸架橋性材料の被膜を形成する前のレジストパターンのスペース幅より狭い幅のレジストパターンを形成する工程、を有するレジストパターンの形成方法などが知られている。前記酸架橋性材料、及び現像液としては、特に限定はなく、例えば特開平11-204399号公報に記載のものを挙げることができる。

## 【0094】

本発明のポジ型フォトレジスト組成物を用いて得られるレジストパターンは、解像性が高く、メッキ時のパターン太りやクラックの発生も抑制できる。

また、従来のポジ型フォトレジスト組成物では、レジストパターンを形成する際、現像後、レジストが完全には除去されずに基板上に残渣が残る剥離性の問題があるが、上述した(A)成分又は(A')成分を用いた本発明のポジ型フォトレジスト組成物は、剥離性も良好である。

さらに、本発明のポジ型フォトレジスト組成物は、(A')成分を用いる場合、感度の点でも優れている。

## 【実施例】

## 【0095】

以下、本発明を実施例によりさらに説明する。

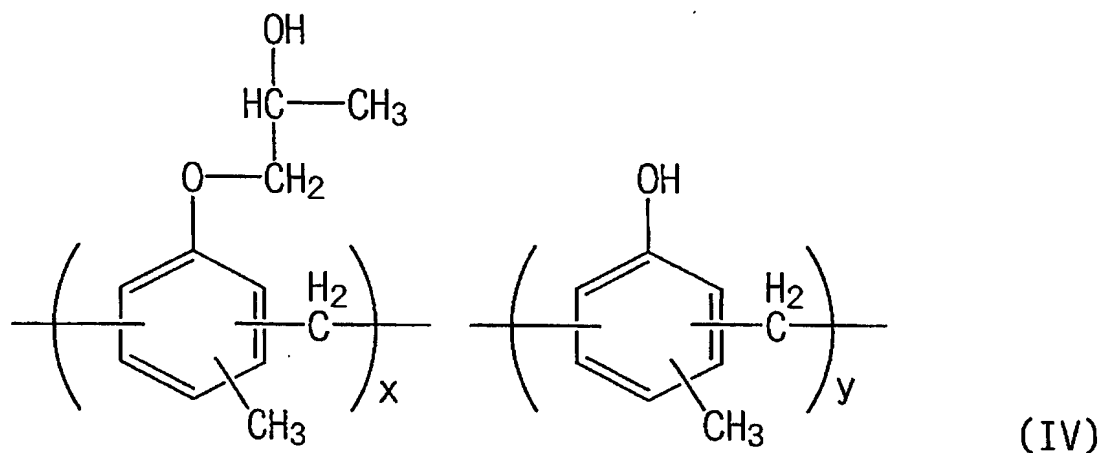
## (合成例1)

攪拌装置、温度計、熱交換器を備えた3Lの4つ口フラスコに、m-クレゾールとp-クレゾールとをモル比(m-クレゾール:p-クレゾール)60:40の割合で混合したフェノール類1000質量部に対し、37%ホルマリン水溶液465質量部、シュウ酸2質量部を仕込み、還流化で4時間反応を行った。この後、内部170℃まで常圧下で脱水し、さらに70torrの減圧下で200℃まで脱水・脱モノマーを行い、質量平均分子量5900のノボラック型フェノール樹脂850質量部を得た。

次いで、上記と同じ反応装置を用い、上記樹脂100質量部に対し、プロピレンカーボネート26質量部、炭酸カリウム1質量部を加え、190℃に加熱し3時間反応させた。その後、酢酸により中和し、アセトンと水を加えて水洗処理を行なって中和塩を除去して、下記式(IV)で表される質量平均分子量6500のヒドロキシアルキルエーテル変性フェノール樹脂A120質量部を得た。この樹脂Aは、式(IV)において、x:y=30:70であった。なお、この比(x:y)は、前記ノボラック型フェノール樹脂とヒドロキシアルキルエーテル化剤との反応比率によって算出した。

## 【0096】

## 【化19】



## 【0097】

## (合成例2)

攪拌装置、温度計、熱交換器を備えた3Lの4つ口フラスコに、m-クレゾールとp-クレゾールとを、モル比(m-クレゾール:p-クレゾール)35:65の割合で混合したフェノール類1000質量部に対し、37%ホルマリン水溶液443質量部、シュウ酸2質量部を仕込み、還流化で4時間反応を行った。この後、内部170℃まで常圧下で脱



水し、さらに70 torrの減圧下で200℃まで脱水・脱モノマーを行い、質量平均分子量3300のノボラック型フェノール樹脂720質量部を得た。

次いで、上記と同じ反応装置を用い、上記樹脂100質量部に対し、プロピレンカーボネート4質量部、炭酸カリウム1質量部を加え、190℃に加熱し3時間反応させた。その後、酢酸により中和し、アセトンと水を加えて水洗処理を行なって中和塩を除去して、上記式(IV)で表される質量平均分子量3500のヒドロキシアルキルエーテル変性フェノール樹脂B100質量部を得た。この樹脂Bは、式(IV)において、 $x:y=5:95$ であった。

#### 【0098】

##### (合成例3)

攪拌装置、温度計、熱交換器を備えた3Lの4つ口フラスコに、m-クレゾールとp-クレゾールとを、モル比(m-クレゾール:p-クレゾール)75:25の割合で混合したフェノール類1000質量部に対し、37%ホルマリン水溶液458質量部、シュウ酸2質量部を仕込み、還流化で4時間反応を行った。この後、内部170℃まで常圧下で脱水し、さらに70 torrの減圧下で200℃まで脱水・脱モノマーを行い、質量平均分子量3000のノボラック型フェノール樹脂920質量部を得た。

次いで、上記と同じ反応装置を用い、上記樹脂100質量部に対し、プロピレンカーボネート60質量部、炭酸カリウム1質量部を加え、190℃に加熱し3時間反応させた。その後、酢酸により中和し、アセトンと水を加えて水洗処理を行なって中和塩を除去して、上記式(IV)で表される質量平均分子量3200のヒドロキシアルキルエーテル変性フェノール樹脂C150質量部を得た。この樹脂Cは、式(IV)において、 $x:y=70:30$ であった。

#### 【0099】

##### (合成例4)

合成例1で合成された質量平均分子量6500のヒドロキシアルキルエーテル変性フェノール樹脂A ( $x:y=30:70$ ) 50gと、1,2-ナフトキノンジアドー4-スルホン酸クロライド4g (0.015モル)を、温度計、攪拌機、滴下ロートのついた1リットルの三つ口フラスコに入れ、これにジオキサン162gを加えて溶解させた後、滴下ロートからトリエチルアミン3.0g (0.030モル)を加え室温で1時間攪拌を続けた。

その後、塩酸1.63g (0.045モル)を加え、さらに室温で30分攪拌を続けた後、ろ別することで赤褐色の液体を得た。

当該液体を、純水1リットルが入った2リットルビーカーに攪拌しながら加え、沈殿物を析出させた。

当該析出物をろ別し、得られた固形分をプロピレングリコールメチルエーテルアセテートに溶解させた後、溶液を濃縮し、全水酸基の3.8モル%が1,2-ナフトキノンジアドスルホン基で置換されたヒドロキシアルキルエーテル変性フェノール樹脂Dの溶液を得た。

#### 【0100】

##### (比較合成例1)

攪拌装置、温度計、熱交換器を備えた3Lの4つ口フラスコに、m-クレゾールとp-クレゾールとを、モル比(m-クレゾール:p-クレゾール)60:40の割合で混合したフェノール類1000部に対し、37%ホルマリン水溶液465部、シュウ酸2部を仕込み、還流化で4時間反応を行った。この後、内部170℃まで常圧下で脱水し、さらに70 torrの減圧下で190℃まで脱水・脱モノマーを行い、質量平均分子量4500のノボラック型フェノール樹脂E860部を得た。なお、この樹脂Eは、上記式(IV)において $x:y=0:100$ である樹脂である。

#### 【0101】

##### (実施例1)

下記(A)成分100質量部及び(B)成分17質量部をプロピレングリコールメチル

エーテルアセテート 143 質量部に溶解した後、これをメンブランフィルターを用いてろ過し、ポジ型フォトレジスト組成物を調製した。

(A) 成分: 合成例 1 のヒドロキシアルキルエーテル変性フェノール樹脂 A

(B) 成分: 1- [1- (4-ヒドロキシフェニル) イソプロピル] -4- [1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) エチル] ベンゼンの全水酸基の 2 モルが 1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニル基で置換された感光剤

【0102】

(実施例 2)

実施例 1 の (B) 成分を、ビス (5-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル) -3, 4-ジヒドロキシフェニルメタンの全水酸基の 2 モルが 1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニル基で置換された感光剤に変更した以外は実施例 1 と同様にして、ポジ型フォトレジスト組成物を調整した。

【0103】

(実施例 3)

実施例 1 の (A) 成分のヒドロキシアルキルエーテル変性フェノール樹脂 A をヒドロキシアルキルエーテル変性フェノール樹脂 B に変更した以外は実施例 1 と同様にして、ポジ型フォトレジスト組成物を調製した。

【0104】

(実施例 4)

実施例 1 の (A) 成分のヒドロキシアルキルエーテル変性フェノール樹脂 A をヒドロキシアルキルエーテル変性フェノール樹脂 C に変更した以外は実施例 1 と同様にして、ポジ型フォトレジスト組成物を調製した。

【0105】

(実施例 5)

下記 (A) 成分 100 質量部をプロピレングリコールメチルエーテルアセテート 123 質量部に溶解した後、これをメンブランフィルターを用いてろ過し、ポジ型フォトレジスト組成物を調製した。

(A) 成分: 合成例 4 のヒドロキシアルキルエーテル変性フェノール樹脂 D

【0106】

(実施例 6)

下記 (A) 成分 100 質量部、(B) 成分 17 質量部、及び (C) 成分 5 質量部をプロピレングリコールメチルエーテルアセテート 155 質量部に溶解した後、これをメンブランフィルターを用いてろ過し、ポジ型フォトレジスト組成物を調製した。

(A) 成分: 合成例 1 のヒドロキシアルキルエーテル変性フェノール樹脂 A

(B) 成分: ビス (5-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル) -3, 4-ジヒドロキシフェニルメタンの全水酸基の 2 モルが 1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニル基で置換された感光剤

(C) 成分: 攪拌装置、還流器、温度計、滴下槽のついたフラスコを窒素置換した後、溶媒としてプロピレングリコールメチルエーテルアセテートを 200 g 仕込み、攪拌を始め、その後、溶剤の温度を 80℃ まで上昇させ、滴下槽に重合触媒として 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル 0.5 g、2-メトキシエチルアクリレート 130 g、ベンジルメタクリレート 50.0 g、アクリル酸 20.0 g を仕込み、重合触媒が溶解するまで攪拌した後、この溶液をフラスコ内に 3 時間均一滴下し、引き続き 80℃ で 5 時間重合を行った後、室温まで冷却して得たアルカリ可溶性アクリル樹脂

【0107】

(比較例 1)

下記 (A') 成分 100 質量部、及び (B) 成分 17 質量部をプロピレングリコールメチルエーテルアセテート 143 質量部に溶解した後、これをメンブランフィルターを用いてろ過し、ポジ型フォトレジスト組成物を調製した。

(A') 成分: 比較合成例 1 のノボラック型フェノール樹脂 E

(B) 成分: ビス (5-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル) - 3、4-ジヒドロキシフェニルメタンの全水酸基の2モルが1, 2-ナフトキノンジアド-4-スルホニル基で置換された感光剤。

【0108】

(比較例2)

下記(A')成分100質量部、(B)成分17質量部、及び(C)成分17質量部をプロピレングリコールメチルエーテルアセテート190質量部に溶解した後、これをメンブランフィルターを用いてろ過し、ポジ型フォトレジスト組成物を調製した。

(A) 成分: 比較合成例1のノボラック型フェノール樹脂E

(B) 成分: ビス (5-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル) - 3、4-ジヒドロキシフェニルメタンの全水酸基の2モルが1, 2-ナフトキノンジアド-4-スルホニル基で置換された感光剤

(C) 成分: 実施例6で用いた(C)成分

【0109】

試験例1

実施例1~6及び比較例1~2で得たポジ型フォトレジスト組成物の諸物性を次のようにして求めた。その結果を表1に示す。

【0110】

(解像性評価1)

5インチの金ウエハー上にスピナーを用いて、当該フォトレジスト組成物の溶液を塗布した後、110℃で6分間、ホットプレート上でプレバークし、膜厚20 $\mu$ mの塗膜を得た。次いで、正方形の抜きパターンが存在するマスクを用いて、超高圧水銀灯(ウシオ製USH-250D)をもちいて、露光をおこなった後、現像液(商品名PME Rシリーズ、P-7G、東京応化工業社製)で現像した。これを、顕微鏡で観察し、20 $\mu$ m角のパターンが解像するものを○、しないものを×とした。

【0111】

(解像性評価2)

前記、「(解像性評価1)」と同様にして、露光、現像を行なったとき、得られた40 $\mu$ m角の抜きパターンの寸法(D2)と40 $\mu$ mマスク寸法(D1)との比(D2/D1)が、 $D2/D1 < 1.06$ のものを○、 $1.06 \leq D2/D1 < 1.10$ のものを△、 $1.10 \leq D2/D1$ のものを×とした。

【0112】

(感度評価)

前記、「(解像性評価1)」と同様にして、露光、現像を行なったとき、40 $\mu$ mのマスクが解像する露光量Eが $E < 1500 \text{ mJ/cm}^2$ のものを◎、 $1500 \text{ mJ/cm}^2 \leq E$ を○とした。

【0113】

(耐めっき性評価1: 「メッキ太り」評価)

前記、「(解像性評価1)」と同様にして、露光、現像を行なった後、ノンシアン系亜硫酸金めっき液を用いた電解めっき法により、65℃、40分間めっき処理をおこなった。その後測定した40 $\mu$ mの抜きパターンの寸法(D3)と前記D2との比(D3/D2)が、 $D3/D2 < 1.03$ のものを○、 $1.03 \leq D3/D2 < 1.05$ のものを△、 $1.05 \leq D3/D2$ のものを×とした。

【0114】

(耐めっき性評価2: 「クラック」評価)

前記、「耐めっき評価」と同様にして、金めっきを行なった後、パターン周囲にクラックが発生しないものを○、周囲にのみクラックが発生するものを△、発生したクラックが隣あうパターン間にまたがって発生するものを×とした。

【0115】

(剥離性評価)

前記、「耐めっき評価」と同様にして、金めっき後、ウエハーを室温にてアセトンに5分間浸漬し、ウエハー上のレジストを剥離したのち、めっき部の基板界面を走査電子顕微鏡（SEM）にて観察した結果、レジスト残渣があるものを×、ないものを○とした。

【0116】

【表1】

	解像性 評価1	解像性 評価2	感度評価	耐めっき性 評価1	耐めっき性 評価2	剥離性評価
実施例1	○	△	○	○	○	○
実施例2	○	△	○	○	○	○
実施例3	○	○	○	○	△	○
実施例4	○	△	○	△	○	○
実施例5	○	○	◎	△	△	○
実施例6	○	△	○	△	○	○
比較例1	○	○	○	○	×	○
比較例2	○	×	○	×	○	×

【0117】

表1に示すように、実施例1～5のポジ型フォトリソレジスト組成物を用いたレジストパターンは、解像性が良好であり、メッキ太り、クラック等の発生が少なかった。また、感度や剥離性も良好であった。特に、(A)成分として、その水酸基の水素原子の一部が1, 2-ナフトキノンジアジドスルホニル基で置換されたものを用いた実施例5のポジ型フォトリソレジスト組成物を用いたレジストパターンは、(B)成分を配合していないにもかかわらず、優れた感度を示した。

これに対し、ベース樹脂として構成単位 (a 1) を有さない (A') 成分を用いた比較例 1 のポジ型フォトレジスト組成物を用いたレジストパターンは、クラックの発生が顕著に見られた。また、この比較例 1 のポジ型フォトレジスト組成物にさらにアルカリ可溶性アクリル樹脂を配合した比較例 2 のポジ型フォトレジスト組成物を用いたレジストパターンは、クラックの発生は低減されたものの、解像性が悪く、メッキ太りが顕著に見られ、さらに剥離性も悪化した。

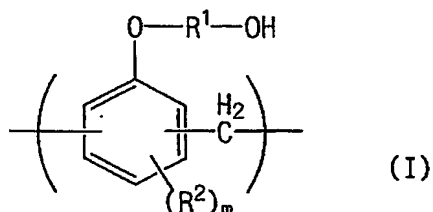
## 【書類名】 要約書

## 【要約】

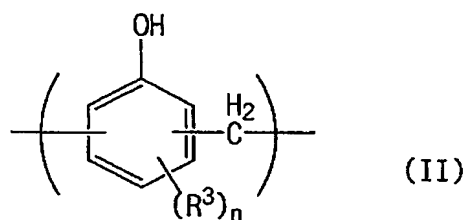
【課題】 解像性が良好で、メッキ時のクラックの発生が抑制されたレジストパターンが形成でき、メッキパターンのパターン太りを改善できるポジ型フォトリソレジスト組成物、及び該ポジ型フォトリソレジスト組成物を用いたレジストパターン形成方法を提供すること。

【解決手段】 下記一般式 (I) で表される構成単位 (a 1)、及び下記一般式 (II) で表される構成単位 (a 2) を有するアルカリ可溶性ノボラック樹脂 (A)、及び感光剤 (B) を含有することを特徴とするポジ型フォトリソレジスト組成物。

## 【化 1】



## 【化 2】



## 【選択図】 なし

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-275051
受付番号	50301175419
書類名	特許願
担当官	北原 良子 2413
作成日	平成 15 年 7 月 24 日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【特許出願人】

【識別番号】	000220239
【住所又は居所】	神奈川県川崎市中原区中丸子 150 番地
【氏名又は名称】	東京応化工業株式会社

## 【代理人】

【識別番号】	申請人
【識別番号】	100106909
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3-23-3 ORビル
【氏名又は名称】	棚井 澄雄

## 【代理人】

【識別番号】	100064908
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 23 番 3 号 ORビル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	志賀 正武

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100094400
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 23 番 3 号 ORビル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	鈴木 三義

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100106057
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 23 番 3 号 ORビル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	柳井 則子

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100101465
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 23 番 3 号 ORビル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	青山 正和

特願 2003-275051

出願人履歴情報

識別番号

[000220239]

1. 変更年月日

1990年 8月30日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

氏 名

東京応化工業株式会社



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ ~~FADED~~ TEXT OR DRAWING
- ☒ ~~BLURRED~~ OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ ~~GRAY~~ SCALE DOCUMENTS
- ☒ ~~LINES~~ OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**